

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-109767

(43)Date of publication of application : 11.04.2003

(51)Int.CI. H05B 33/14  
C09K 11/06  
H05B 33/22

(21)Application number : 2002-214875

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 24.07.2002

(72)Inventor : TOMINAGA TAKESHI  
MAKIYAMA AKIRA  
KOHAMA TORU

(30)Priority

Priority number : 2001224361 Priority date : 25.07.2001 Priority country : JP

## (54) LIGHT EMITTING ELEMENT

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting element with high light emitting efficacy, high brightness and excellent color purity.

SOLUTION: The light emitting element emits light by electric energy with a light emitting matter existing between a positive electrode and a negative electrode, and the light emitting matter contains electron carrier materials and triplet light emitting materials with molecular weight of 480 or more.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特願2003-109767

(P2003-109767A)

(43)公開日 平成15年4月11日 (2003.4.11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 05 B 33/14

C 09 K 11/06

識別記号

6 4 0

6 4 5

6 5 0

6 5 5

F I

H 05 B 33/14

C 09 K 11/06

デーマコード(参考)

B 3 K 0 0 7

6 4 0

6 4 5

6 5 0

6 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2002-214875(P2002-214875)

(22)出願日

平成14年7月24日 (2002.7.24)

(31)優先権主張番号

特願2001-224361(P2001-224361)

(32)優先日

平成13年7月25日 (2001.7.25)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 富永 剛

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 楢山 晓

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 小瀬 亨

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 DB03

(54)【発明の名称】 発光素子

(57)【要約】

【課題】発光効率が高く、高輝度で色純度に優れた、発光素子を提供する。

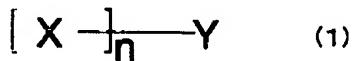
【解決手段】陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、発光物質が分子量が480以上の電子輸送材料と三重項発光材料を含むことを特徴とする発光素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、発光物質が分子量が480以上の電子輸送材料と三重項発光材料を含むことを特徴とする発光素子。

【請求項2】電子輸送材料が一般式(1)で表される化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【化1】



(Xは窒素原子あるいは硫黄原子を含んだ総合環であり、Yは単結合、アルキル鎖、アルキレン鎖、シクロアルキル鎖、アリール鎖、複素環鎖、シリル鎖、エーテル鎖、あるいはチオエーテル鎖のいずれかより単独または組み合わせたものより選ばれる。nは2以上の自然数である。)

【請求項3】Xが置換あるいは無置換のキノリン環であることを特徴とする請求項2記載の発光素子。

【請求項4】三重項発光材料がイリジウム錯体または白金錯体であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項5】電子輸送材料を含む層と三重項発光材料を含む層が互いに隣接していることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項6】電子輸送材料と三重項発光材料が同一層内に含まれていることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項7】マトリクスおよび/またはセグメント方式によって表示するディスプレイであることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】この研究は、コダック社のC. W. Tangらが有機積層薄膜発光素子が高輝度に発光することを示して以来 (App. Phys. Lett. 51 (12) 21, p. 913, 1987)、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、酸化錫イン

ジウム(以下ITO)ガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層であるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m<sup>2</sup>の緑色発光が可能であった。現在の有機積層薄膜発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

【0004】上記発光層を構成する発光材料としては、ホスト材料のみ、または、ホスト材料にゲスト材料をドーピングしたものが使用される。発光材料は、フルカラーディスプレイ用として赤色、緑色、青色の三原色揃うことが求められている。

【0005】発光材料としては、従来から一般的には蛍光性(一重項発光)材料が用いられているが、電子と正孔が再結合して分子が励起する際のスピン多重度の違いにより、一重項励起子が25%、三重項励起子が75%の割合で生成することから、発光効率を向上させるために、燐光性(三重項発光)材料を用いることが以前より試みられており、プリンストン大学のグループが、従来の蛍光性材料に比べて発光効率が大幅に上回ることを示している (App. Phys. Lett. 75, 4 (1999))。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の従来技術で作製された発光素子は耐久性が充分でなく、燐光性材料自身の改良や、正孔輸送材料、ホスト材料、電子輸送材料等の改良が望まれている。

【0007】そこで本発明は、かかる従来技術の問題点を解決し、発光効率と色純度が高く、耐久性に優れた発光素子を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、発光物質が分子量が480以上の電子輸送材料と三重項発光材料を含むことを特徴とする発光素子である。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明において陽極は、光を取り出すために透明であれば酸化錫、酸化インジウム、ITOなどの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリビロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に好ましい。電極の抵抗は発光素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、発光素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが好ましい。例えば300Ω/□以下のITOガラスであれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板の供給も可能になっており、

低抵抗品を使用することが特に好ましい。

【0010】ITOガラスを用いた場合のITO膜の厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶことができるが、通常は100~300nmの間とすることが好ましい。また、ガラス基板の厚みは機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよく、具体的には、0.5mm以上が好ましい。ガラス基板の材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスが好ましいが、市販されているSiO<sub>2</sub>などのバリアコートを施したソーダライムガラスも使用できる。また、プラスチック基板を用いても良い。

【0011】ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0012】本発明において陰極は、電子を発光物質に効率良く注入できる物質からなるものであれば特に限定されないが、具体的には白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、セシウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどが挙げられる。特に、電子注入効率を上げて電子特性を向上させるためにはリチウム、セシウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。

【0013】しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多いので、例えば、有機層に微量のリチウムやセシウム、マグネシウム（真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下）をドーピングした安定性の高い電極を使用することが好ましいが、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であり、特にこれらに限定されるものではない。更に電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、塗化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい例として挙げられる。

【0014】上記陰極の作製方法も抵抗加熱法、電子線ビーム法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、コーティング法など、導通を取ることができれば特に制限されない。

【0015】本発明において発光物質とは自ら発光するもの、その発光を助けるもののいずれにも該当し、発光に関与している化合物を指すものである。具体的には発光材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、正孔阻止材料などが該当する。

【0016】本発明の発光素子は、陽極、陰極以外の構成として種々の構成を取り得、例えば1)正孔輸送層/発光層、2)正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3)発光層/電子輸送層、4)正孔輸送層/発光層/正孔阻止層、5)正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層、6)発光層/正孔阻止層/電子輸送層そして、7)

発光層の場合などが挙げられる。

【0017】本発明において発光物質は、分子量が480以上の電子輸送材料と三重項発光材料を含む必要があり、三重項発光材料はそれ自身が発光する役割を担う場合が多いので、特に発光層を構成する発光材料に含まれることが好ましく、中でもゲスト材料として用いられることが好ましい。

【0018】三重項発光材料は従来の一重項発光材料に比べて発光効率が高く、三重項発光材料を用いた発光素子は応用範囲がより広がり、耐久性がより高いものが望まれる。

【0019】陰極である金属層は最後に製膜されるのが一般的であるが、製膜には蒸着法が用いられ、その際の輻射熱によって、既に積層されていた有機物層は悪影響を受けやすい。それ故、分子量が480以上の有機材料は、耐熱性に優れることから、電子輸送層で用いられることが好ましい。また、分子量が480以上の電子輸送材料は電子輸送性を有することから、電子輸送層や正孔阻止層で用いられることが好ましい。

【0020】発光を効率よく得るには、電子と正孔の再結合を発光層で行わせる必要があるが、再結合エネルギーの内で発光に用いられなかったものは熱となるので、発光層が最もダメージを受け易い。それ故、分子量が480以上の電子輸送材料は、耐熱性に優れることから、発光層で用いられることが好ましい。分子量は620以上であることが好ましく、660以上であることがより好ましい。

【0021】三重項発光材料の分子量については、膜中に微量含まれるに過ぎないので、その耐久性に与える影響は僅かである。

【0022】発光物質は分子量が480以上の電子輸送材料と三重項材料のみで構成されても、それ以外の従来から用いられている各種材料と組み合わされても構わない。

【0023】分子量が480以上の電子輸送材料は下記一般式（1）で表される。

【0024】

【化2】



【0025】Xは窒素原子あるいは硫黄原子を含んだ縮合環であり、Yは単結合、アルキル鎖、アルキレン鎖、シクロアルキル鎖、アリール鎖、複素環鎖、シリル鎖、エーテル鎖、あるいはチオエーテル鎖のいずれかより単独または組み合わせたものより選ばれる。nは2以上の自然数である。

【0026】Xは電子輸送ユニットであり、非共有電子対を有することが好ましく、窒素原子や硫黄原子を含むことが好ましい。また、分子量を大きくするのには、電子輸送ユニットを複数個連結させることが好ましい。連

結させるのに配位結合を用いて錯体化する方法もあるが、分子の安定性などの問題から共有結合を用いて連結するのが好ましい。Yは連結のための結合鎖であり、単結合、アルキル鎖、アルキレン鎖、シクロアルキル鎖、アリール鎖、複素環鎖、シリル鎖、エーテル鎖、あるいはチオエーテル鎖があげられ、電子輸送能を高めるためには電子輸送ユニットが共役していることが好ましく、Yは単結合やアルキレン鎖、フェニレン鎖やビフェニレン鎖などのアリール鎖、ピリジン環、チオフェン環、シロール環などの複素環鎖、シリル鎖が好ましいが、特に限定されるものではない。

【0027】電子輸送ユニットXは特に限定されるものではないが、好ましい例としてピリジン環、キノキサリシ環、トリアゾール環、トリアジン環、オキサジアゾール環、チオフェン環、ジフェニルホウ素などがあげられ、これらは無置換でも置換されていてもよく、置換基としては、例えばアルキル基、アリール基等が好ましい例として挙げられるが特に限定されるものではない。ま

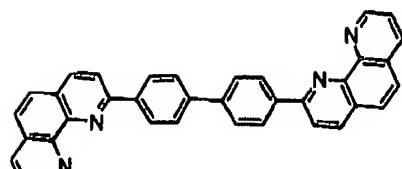
た、芳香環がさらに縮合されていても構わない。例えばピリジン誘導体ではベンゼンが縮合したキノリン誘導体やナフタレンが縮合したベンゾキノリン環、キノリンが縮合したフェナントロリン環などが挙げられる。

【0028】これらの電子輸送ユニットの中でも、三重項発光材料は従来の蛍光材料（一重項発光）と異なるメカニズムによる発光であることから、三重項発光材料との組み合わせを考えた場合のより好適な例として置換あるいは無置換のキノリンを挙げることができる。その中でも一層の耐熱性を考えた場合に置換あるいは無置換のベンゾキノリン環あるいはフェナントロリン環をより好ましい例として挙げることができる。置換基についての説明は上述の通りである。

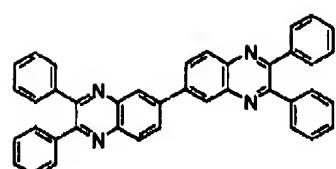
【0029】分子量が480以上の電子輸送材料の具体例を以下に示すが、これに限定されるものではない。

【0030】

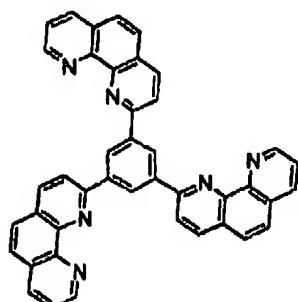
【化3】



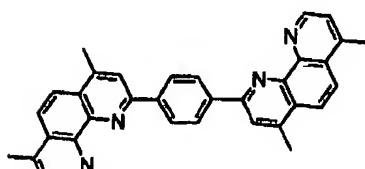
Mol. Wt.: 510.59



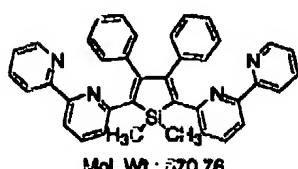
Mol. Wt.: 562.68



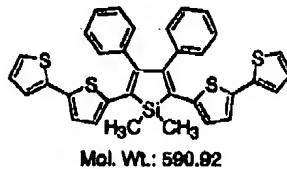
Mol. Wt.: 612.68



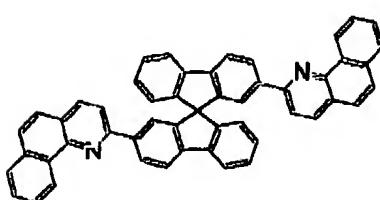
Mol. Wt.: 490.60



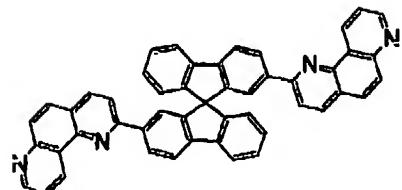
Mol. Wt.: 570.76



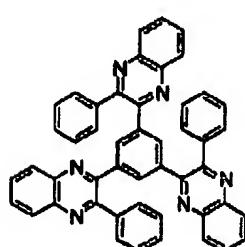
Mol. Wt.: 590.92



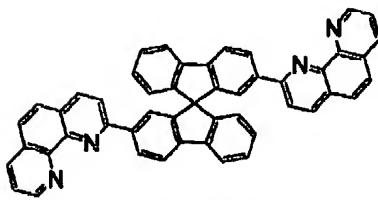
Mol. Wt.: 670.80



Mol. Wt.: 672.77



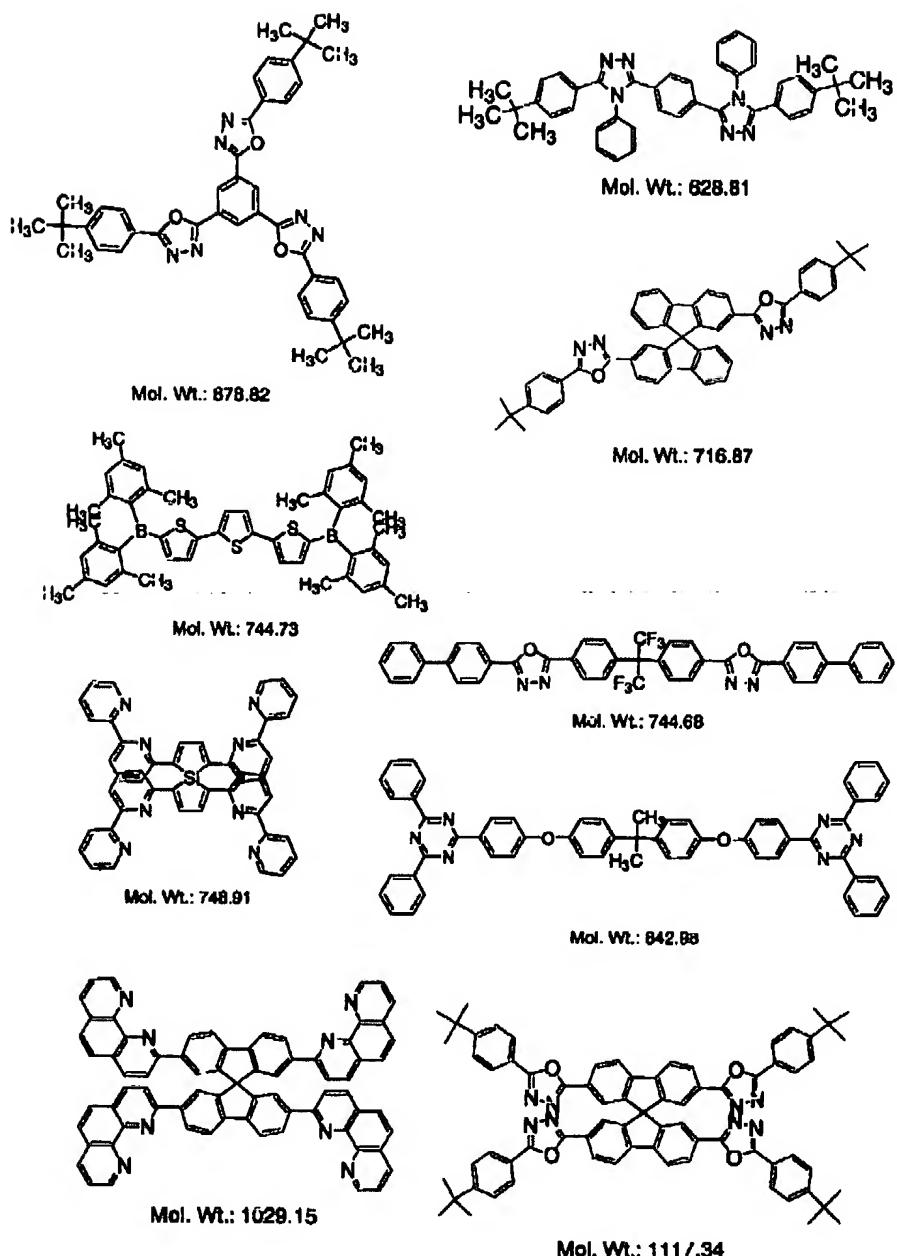
Mol. Wt.: 690.79



Mol. Wt.: 672.77

【0031】

【化4】



【0032】上記正孔輸送層は陽極から正孔が注入され、さらに正孔を輸送することを司る層であり、正孔輸送層に用いる材料（以下、正孔輸送材料という）は、単独もしくは異なる電子輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

【0033】上記発光層は発光を陽極および陰極より注入された電気エネルギーを発光のためのエネルギーとして蓄積して、実際に発光を司る層である。該発光層に用いる材料（以下、発光材料という。）としては、好ましくは蛍光性あるいはリン光性を有する化合物である。

【0034】また、発光材料を用いて発光を得る場合に、エネルギーの蓄積、実際の発光を単独の発光材料で

行う場合とエネルギー遷移を利用して機能を分離して複数の発光材料の組み合わせて用いる場合がある。後者の場合には、電気エネルギーの蓄積を担う発光材料（以下、ホスト材料という）と、蓄積されたエネルギーを受け取り、実際に発光を司る発光材料（以下、ドーパント材料）とに分類される。このような機能分離の手法はドーピング法と呼ばれ、該手法により高効率、高色純度、高耐久性の発光素子が得ることができる。

【0035】こうした発光材料は単独でもあるいは複数種組み合わせて用いることができるし、また、発光層は多層にして用いることもできる。

【0036】ドーピング法においては、ドーパント材料

はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよく、ホスト材料からなる層に対しドーパント材料からなる層が積層されていてもよい。ホスト材料は単独もしくは複数を混合して用いてもよい。

【0037】発光材料のドーパント材料は上記三重項発光材料一種のみ、もしくは、複数の三重項発光材料を混合して用いてもよく、さらには、既知の一重項ドーパント材料の一種類以上と三重項発光材料と混合して用いてもよい。

【0038】上記電子輸送層は陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送することを司る層であり、電子輸送層に用いる材料（以下、電子輸送材料という）は単独もしくは異なる電子輸送性材料と積層または混合して使用しても構わない。

【0039】上記正孔阻止層は陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止する層であり、正孔阻止層に用いる材料（以下、正孔阻止材料という）は単独もしくは異なる正孔阻止材料と積層または混合して使用しても構わない。

【0040】正孔輸送性材料は、電界を与えられた電極間において陽極からの正孔を効率良く輸送するものであり、正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率良く輸送するものであることが好ましい。そのためにはイオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい材料で構成されることが要求される。このような条件を満たすものとして、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)類などのカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドロゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシリランなどが好ましく挙げられるが、発光素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0041】ホスト材料としては特に限定されるものではないが、以前から発光体として知られていたアントラセン、フェナントレン、ビレン、ペリレン、クリセンなどの縮合環誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ベンズオキサゾール誘導体、スチルベン誘導体、ベンズチアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、チオフェン誘

導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロヘンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、ビス(N-カルバゾール)ビフェニルなどのカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、キノリノール誘導体と異なる配位子を組み合わせた金属錯体、オキサジアゾール誘導体金属錯体、ベンズアゾール誘導体金属錯体、クマリン誘導体、ピロロビリジン誘導体、ペリノン誘導体、チアジアゾロビリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。本発明の分子量が480以上の電子輸送材料もホスト材料として好適に用いることができる。

【0042】三重項発光材料として、具体的には、トリス(2-フェニルビリジル)イリジウム錯体、トリス(2-(2-チオフェニル)ビリジル)イリジウム錯体、トリス(2-(2-ベンゾチオフェニル)ビリジル)イリジウム錯体、トリス(2-フェニルベンゾチアゾール)イリジウム錯体、トリス(2-フェニルベンゾオキサゾール)イリジウム錯体、トリスベンゾキノリンイリジウム錯体、ビス(2-フェニルビリジル)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス(2-(2-チオフェニル)ビリジル)イリジウム錯体、ビス(2-(2-ベンゾチオフェニル)ビリジル)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス(2-フェニルベンゾチアゾール)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス(2-フェニルベンゾオキサゾール)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビスベンゾキノリン(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス(2-(2, 4-ジフルオロフェニル)ビリジル)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、テトラエチルポルフィリン白金錯体、トリス(セノイルトリフルオロアセトン)モノ(1, 10-フェナントロリン)ユーロピウム錯体、トリス(セノイルトリフルオロアセトン)モノ(4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン)ユーロピウム錯体、トリス(1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン)モノ(1, 10-フェナントロリン)ユーロピウム錯体、トリスアセチルアセトンテルビウム錯体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。燐光性(三重項発光)材料の中では、発光特性が良好なことから、イリジウム錯体または白金錯体が好ましく用いられる。

【0043】既知の一重項ドーパント材料としては、特に限定されるものではないが、具体的には従来から知られている、フェナントレン、アントラセン、ビレン、テトラセン、ベンタセン、ペリレン、ナフトビレン、ジベンゾビレン、ルブレンなどの縮合環誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、ベンズイミ

ダゾール誘導体、ベンズトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペニタジエン誘導体、ビスチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビスチリル誘導体、ピロメテン誘導体およびその金属錯体、フラン誘導体、ベンゾフラン誘導体、フェニルイソベンゾフラン、ジメチルイソベンゾフラン、ジ(2-メチルフェニル)イソベンゾフラン、ジ(2-トリフルオロメチルフェニル)イソベンゾフラン、フェニルイソベンゾフランなどのイソベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、7-ジアルキルアミノクマリン誘導体、7-ビペリジノクマリン誘導体、7-ヒドロキシクマリン誘導体、7-メトキシクマリン誘導体、7-アセトキシクマリン誘導体、3-ベンズチアゾリルクマリン誘導体、3-ベンズイミダゾリルクマリン誘導体、3-ベンズオキサゾリルクマリン誘導体などのクマリン誘導体、ジシアノメチレンビラン誘導体、ジシアノメチレンチオビラン誘導体、ポリメチン誘導体、シアニン誘導体、オキソベンズアントラセン誘導体、キサンテン誘導体、ローダミン誘導体、フルオレセイン誘導体、ピリリウム誘導体、カルボチリル誘導体、アクリジン誘導体、オキサジン誘導体、フェニレンオキサイド誘導体、キナクリドン誘導体、キナゾリン誘導体、ビロビリジン誘導体、フロビリジン誘導体、1, 2, 5-チアジアゾロビレン誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、スクアリリウム誘導体、ビオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、アクリドン誘導体、ジアザラビン誘導体などが使用できる。

【0044】電子輸送材料は電界を与えられた電極において陰極からの電子を効率よく輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率よく輸送することが好ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい材料であることが要求される。このような条件を満たす電子輸送性材料として、本発明の分子量が480以上の電子輸送材料が挙げられる。その他にも、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロボロン金属錯体、フランノール金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビスチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体などが挙げられるが特に限定されるものではない。

【0045】正孔阻止材料は、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できることが必要で、正孔注入効率が低いことが好ましい。そのためにはイオン化

ポテンシャルが大きく、しかも正孔移動度が小さく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい材料であることが要求される。このような条件を満たす正孔阻止性材料としては、上記電子輸送性材料を用いることができるが、電子輸送能力が低いものであってもよい。これらの正孔阻止性材料は単独もしくは異なる正孔阻止性材料と積層または混合して使用しても構わない。本発明の分子量が480以上の電子輸送材料は正孔阻止材料としても好適に用いることができる。

【0046】上記の正孔輸送層、発光層、電子輸送層、正孔阻止層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、さらに、高分子結合剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルファン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルファン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0047】本発明において発光物質を構成する各層は真空蒸着により形成され、中でも、抵抗加熱法、電子線ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱法、電子線ビーム法が特性面でが好ましい。各層の厚みは、抵抗値にもよるので假定することはできないが、通常1~1000nmの間が好ましい。

【0048】本発明において電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、発光素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにするべきである。

【0049】本発明の発光素子は、マトリクスおよび/またはセグメント方式によって表示するディスプレイであることが好ましい。

【0050】なお、マトリクスとは、表示のための画素が格子状に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300μm以下の四角形の画素が用いられるし、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプ

とストライプタイプがある。このマトリクスの駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

【0051】また、セグメント方式とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などが挙げられる。そして、上記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

#### 【0052】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお実施例中、膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値とする。

#### 【0053】実施例1

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(旭硝子(株)製、15Ω/□、電子線ビーム法品)を30×40mmに切断、エッティングを行った。得られた基板を"セミクリン56"(フルウチ化学(株)製)と超純水で各々15分間超音波洗浄して乾燥させた。この基板を発光素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $5 \times 10^{-5}$ Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送性材料として4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル( $\alpha$ NPD:分子量589)を60nm蒸着した。次に発光材料のホスト材料として4,4'-ビス(N-カルバゾリル)ビフェニル(CBP:分子量484)を、ドーパント材料としてトリス(2-フェニルビリジル)イリジウム錯体( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ :分子量655)を用いて、ドーパントが8wt%になるように30nmの厚さに共蒸着した。次に正孔阻止材料として2,2'-ビス(2-ベンゾ[h]キノリニル)スピロー-9,9'-ビフルオレン(分子量671)を10nm蒸着した。次に電子輸送性材料として、トリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体(分子量459)を50nmの厚さに蒸着した。次にリチウムを0.5nm有機層にドーピングした後、アルミニウムを200nm蒸着して陰極とし、5×5mm角の発光素子を作製した。この発光素子からはドーパント材料の発光スペクトルと同様の発光スペクトルが観察され、色純度の良好な高輝度緑色発光が得られた。

【0054】また、上記発光素子を真空セル内で1mAパルス駆動(Duty比1/60、パルス時の電流値60mA)させたところ、ドーパント材料の発光スペクトルと同様の発光スペクトルが観察され、色純度の良好な

高輝度緑色発光が確認された。

【0055】さらに、20mA/平方センチメートルの直流駆動で耐久性を評価したところ、100時間後でも色純度の良好な高輝度緑色発光が得られた。

#### 【0056】比較例1

正孔阻止材料として2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BTCPN:分子量360)を用いた以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からはドーパント材料の発光スペクトルと同様の発光スペクトルが観察され、色純度の良好な高輝度緑色発光が得られたが、20mA/平方センチメートルの直流駆動で耐久性を評価したところ、100時間後には著しい輝度の低下が見られた。

#### 【0057】実施例2

正孔阻止材料として、2,2'-ビス(2-[1,10]フェナントロリニル)スピロー-9,9'-ビフルオレン(分子量673)を用いた以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からはドーパント材料の発光スペクトルと同様の発光スペクトルが観察され、色純度の良好な高輝度緑色発光が得られたが、20mA/平方センチメートルの直流駆動で耐久性を評価したところ、100時間後でも色純度の良好な高輝度緑色発光が得られた。

#### 【0058】実施例3

発光材料のドーパント材料としてビス{2-(2-ベンゾチオフェニル)ビリジル}(アセチルアセトナート)イリジウム錯体を用いた以外は実施例2と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からはドーパント材料の発光スペクトルと同様の発光スペクトルが観察され、色純度の良好な高輝度赤色発光が得られたが、20mA/平方センチメートルの直流駆動で耐久性を評価したところ、100時間後でも色純度の良好な高輝度赤色発光が得られた。

#### 【0059】実施例4

正孔阻止材料として2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BTCPN:分子量360)を用い、電子輸送材料として、2,2'-ビス(2-[1,10]フェナントロリニル)スピロー-9,9'-ビフルオレン(分子量673)を用いた以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からはドーパント材料の発光スペクトルと同様の発光スペクトルが観察され、色純度の良好な高輝度緑色発光が得られたが、20mA/平方センチメートルの直流駆動で耐久性を評価したところ、100時間後でも色純度の良好な高輝度緑色発光が得られた。

#### 【0060】実施例5

正孔阻止材料として2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BTCPN:分子量360)を用い、発光層のホスト材料として、2,2'-ビス(2-ベンゾ[h]キノリニル)スピロー-

9, 9'-ビフルオレン(分子量671)を用いた以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からはドーパント材料の燐光スペクトルと同様の発光スペクトルが観察され、色純度の良好な高輝度緑色発光が得られたが、20mA/平方センチメートルの直流駆動で耐久性を評価したところ、100時間後でも色純度の良好な高輝度緑色発光が得られた。

## 【0061】実施例6

発光層材料の蒸着までは実施例1と全く同様にして作製した。次に電子輸送材料として1, 3, 5-トリス(2-[1, 10]フェナントロリニル)ベンゼン(分子量613)を50nmの厚さに蒸着した。次にリチウムを0.5nm有機層にドーピングした後、アルミニウムを200nm蒸着して陰極とし、5×5mm角の発光素子を作製した。この発光素子からはドーパント材料の燐光スペクトルと同様の発光スペクトルが観察され、色純度の良好な高輝度緑色発光が得られた。さらに、20mA/平方センチメートルの直流駆動で耐久性を評価したところ、100時間後でも色純度の良好な高輝度緑色発光が得られた。

## 【0062】実施例7

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(旭硝子(株)製、15Ω/□、電子線ビーム法品)を30×40mmに切断、フォトリソグラフィ法によって300μmピッチ(残り幅270μm)×32本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は外部との電気的接続を容易にするために1.27mmピッチ(開口部幅800μm)まで広げてある。得られた基板を"セミクリン56"、超純水で各々15分間超音波洗浄してから乾燥させた。この基板を

発光素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が5×10<sup>-4</sup>Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送性材料として4, 4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(αNPD)を60nm蒸着した。次に発光材料のホスト材料として4, 4'-ビス(N-カルバゾリル)ビフェニル(CBP:分子量484)を、ドーパント材料としてトリス(2-フェニルビリジル)イリジウム錯体(Ir(ppy)<sub>3</sub>)を用いて、ドーパントが8wt%になるように30nmの厚さに共蒸着した。次に正孔阻止層として2, 2'-ビス(2-ベンゾキノリル)スピロー-9, 9'-ビフルオレン(分子量671)を10nm蒸着した。次に電子輸送性材料として、トリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体を50nmの厚さに蒸着した。次に厚さ50μmのコバール板にウェットエッティングによって16本の250μmの開口部(残り幅50μm、300μmピッチに相当)を設けたマスクを、真空中でITOストライプに直交するようにマスク交換し、マスクとITO基板が密着するように裏面から磁石で固定した。そしてリチウムを0.5nm有機層にドーピングした後、アルミニウムを200nm蒸着して32×16ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークなく文字表示できた。

## 【0063】

【発明の効果】本発明の発光素子は、発光効率が高く、高輝度で色純度に優れたものであり、耐久性が向上したものである。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.7

C09K 11/06

H05B 33/22

識別記号

660

690

F I

C09K 11/06

H05B 33/22

(参考)

660

690

B